

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 745 569 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

04.12.1996 Bulletin 1996/49

(51) Int Cl⁶: C03C 17/36, C03C 17/34,
C03C 17/38, C03C 17/42

(21) Numéro de dépôt: 96401147.2

(22) Date de dépôt: 29.05.1996

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL

(30) Priorité: 01.06.1995 FR 9506541

(71) Demandeur: SAINT-GOBAIN VITRAGE
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeurs:

• Guiselin, Olivier
75016 Paris (FR)• Macquart, Philippe
92600 Asnieres (FR)
• Rondeau, Veronique
93700 Drancy (FR)(74) Mandataire: Renous Chan, Véronique et al
Saint-Gobain Recherche,
39, Quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers (FR)(54) **Substrats transparents revêtus d'un empilement de couches minces à propriété de reflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire**

(57) L'invention a pour objet un substrat transparent (1), notamment en verre, muni d'un empilement (7) de couches minces comportant au moins une couche (4) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire, disposée entre un premier et un second revêtements (3, 6) à base de ma-

tériau diélectrique. Une couche intermédiaire (2) en un matériau d'indice de réfraction inférieur à celui du substrat (1) est disposée entre substrat (1) et empilement (7) de manière à ce que la différence d'indices de réfraction entre le substrat (1) et ladite couche (2) soit d'au moins 0,07, et de préférence d'au moins 0,12.

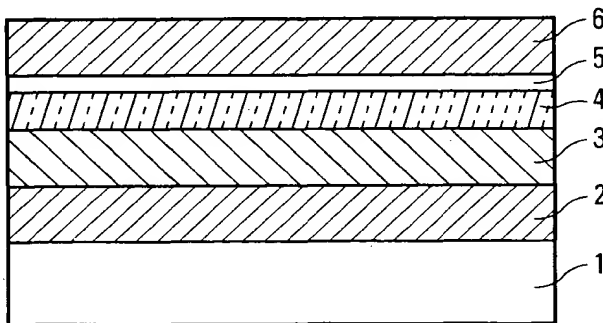


FIG.1

Description

L'invention concerne les substrats transparents, notamment en verre, revêtus d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou sur le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde.

L'invention concerne également l'utilisation de tels substrats pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire, ci-après désignés sous le terme de vitrages « fonctionnels ». Ces vitrages peuvent équiper aussi bien les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou de réduire une surchauffe excessive entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les pièces et habitacles.

Un type d'empilement de couches minces connu pour conférer à des substrats transparents des propriétés thermiques, tout particulièrement de bas-émissivité, est constitué principalement par une couche métallique, notamment en argent, disposée entre deux revêtements de matériau diélectrique du type oxyde ou nitrure métallique. On le fabrique généralement par une succession de dépôts effectués par une technique utilisant le vide comme la pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ magnétique. Peuvent aussi être prévues deux couches métalliques très fines de part et d'autre de la couche d'argent, la couche sous-jacente en tant que couche d'accrochage ou de nucléation, et la surcouche en tant que couche de protection ou « sacrificielle » afin d'éviter l'oxydation de l'argent, si la couche de diélectrique qui la surmonte est en oxyde déposé par pulvérisation réactive en présence d'oxygène.

Si la couche métallique, ci-après désignée sous le terme de couche « fonctionnelle », détermine pour l'essentiel les performances thermiques de l'empilement dans son ensemble, les couches de matériau diélectrique ont également un rôle important, puisqu'elles agissent sur l'aspect optique du substrat de manière interférentielle et permettent de protéger la couche « fonctionnelle » des agressions chimiques ou mécaniques.

L'objectif permanent, avec ce type d'empilement, est de chercher à en améliorer les propriétés thermiques, anti-solaires ou de bas-émissivité. Deux voies ont déjà été proposées :

- la première solution, qui est la plus simple, pour abaisser la valeur d'émissivité ou augmenter la capacité anti-solaire d'une couche fonctionnelle est d'en augmenter l'épaisseur. Cependant, cette solution, avait jusque-là des répercussions désavantageuses sur l'aspect optique du substrat porteur de l'empilement, car elle entraîne une diminution de sa transmission lumineuse T_L , et, surtout, une coloration beaucoup plus marquée en réflexion, le plus souvent dans des teintes en outre peu esthétiques. On atteint donc rapidement une limite en termes d'épaisseur de couche fonctionnelle au-delà de laquelle le substrat ne répond plus aux critères optiques recherchés.
- la seconde solution consiste à améliorer la qualité de la couche « fonctionnelle », à épaisseur donnée, notamment en visant une meilleure cristallisation la rendant moins absorbante. On peut y parvenir en disposant sous la couche fonctionnelle un type particulier de matériau diélectrique qui favorise sa croissance, son « mouillage ». Ainsi, la demande de brevet européen EP-A-0 611 213 préconise sous la couche d'argent bas-émissive un revêtement de mouillage à base d'oxyde de niobium ou de tantale, tandis que la demande de brevet français 94/04810 déposée le 21 avril 1994 publiée sous le numéro FR-A-2 719 036 et correspondant à la demande de brevet européen EP-A-0 678 484, décrit un revêtement de mouillage « double » sous la couche bas-émissive et constitué d'une première couche d'oxyde de niobium ou de tantale surmontée d'une seconde couche d'oxyde de zinc. Cette solution a également ses limites, dans la mesure où la qualité de la couche fonctionnelle améliorée par ces couches sous-jacentes finit par atteindre un niveau maximal difficile à dépasser, à épaisseur de couche donnée.

L'invention a alors pour but de pallier ces inconvénients en mettant au point un nouveau type d'empilements à couche(s) fonctionnelle(s) pour substrats transparents, qui présente des performances thermiques améliorées sans entraîner de modification défavorable de son aspect optique. Corollairement, l'invention a aussi pour but de mettre au point cet empilement de manière à ce qu'il présente des performances thermiques au moins aussi élevées que celles d'empilements existants, mais présentant un aspect optique amélioré. Plus précisément, le but visé par l'invention est de parvenir à conjuguer faible émissivité (ou forte capacité anti-solaire), haute transmission lumineuse et neutralité de coloration en réflexion.

L'invention a pour objet un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant au moins une couche à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire, notamment métallique, et ci-après appelée couche « fonctionnelle ». Cette couche se trouve disposée entre un premier et un second revêtements à base de matériau diélectrique. Selon l'invention, on dispose entre le substrat transparent et cet empilement une couche supplémentaire dite « intermédiaire » qui présente la particularité d'être constituée en un matériau d'indice de réfraction inférieur à celui du substrat transparent, la différence entre l'indice de réfraction du substrat et celui de cette couche intermédiaire étant d'au moins 0,07 et de préférence d'au moins 0,12.

De manière surprenante, on s'est en effet aperçu qu'en interposant entre un empilement connu du type diélectrique / couche fonctionnelle / diélectrique et son substrat porteur une couche d'indice significativement plus faible que celui du substrat, on parvient à influencer très avantageusement sur l'aspect optique du substrat, tout particulièrement en

réflexion : on peut ainsi, à un niveau de performances thermiques donné choisi en fonction des caractéristiques et de l'épaisseur de la couche fonctionnelle, améliorer grandement la colorimétrie en réflexion du substrat, en « calant » le substrat dans une teinte en réflexion à la fois esthétique et très neutre.

L'invention offre en fait la possibilité d'élargir considérablement les possibilités en termes de compromis performances thermiques/performances optiques : on peut ainsi plutôt choisir un niveau de propriétés thermiques déjà atteint par des empilements similaires connus, afin d'obtenir un gain substantiel en termes de neutralité de coloration en réflexion, critère de plus en plus recherché pour les vitrages destinés au bâtiment tout particulièrement. Mais on peut aussi choisir d'améliorer ce niveau de propriétés thermiques en épaississant la couche fonctionnelle, en étant beaucoup moins pénalisé qu'auparavant sur le plan de l'aspect optique en réflexion, notamment en repoussant significativement la valeur d'épaisseur maximale de la couche fonctionnelle au-delà de laquelle le substrat « bascule » vers une coloration en réflexion de teinte inacceptable, par exemple pourpre, et/ou vers une intensité de coloration en réflexion trop élevée.

Les raisons de l'effet technique de cette couche intermédiaire à bas indice sont complexes. Il semblerait en fait que l'aspect optique, particulièrement en réflexion, du substrat muni de l'empilement soit lié, entre autres, à la différence d'indices de réfraction entre le matériau diélectrique sous-jacent à la couche fonctionnelle et le substrat porteur, et que l'aspect en réflexion soit d'autant meilleur que cette différence est importante. La couche intermédiaire de l'invention agirait alors un peu comme si elle abaissait superficiellement l'indice de réfraction du substrat, et donc comme si elle permettait d'augmenter cette différence d'indices de réfraction. C'est une solution tout-à-fait avantageuse car simple à réaliser techniquement : elle ne nécessite pas de bouleverser la structure ou la nature des matériaux utilisés dans les empilements connus de type diélectrique/couche fonctionnelle/diélectrique.

Il va de soi, cependant, que choisir sous la couche fonctionnelle un matériau diélectrique d'indice de réfraction élevé ne peut que renforcer encore l'effet bénéfique de la couche intermédiaire de l'invention sur l'aspect optique du substrat, en augmentant encore cette différence d'indices de réfraction.

Avantageusement, on choisit une épaisseur géométrique de couche intermédiaire d'au moins 10 à 15 nm et de préférence comprise entre 20 et 120 nm, plus particulièrement entre 30 et 60 nm, gamme d'épaisseurs où se produit de manière optimale l'effet technique recherché.

Particulièrement lorsqu'on choisit un substrat transparent en verre, ayant usuellement un indice de réfraction d'environ 1,50-1,54, et notamment d'environ 1,52 quand il s'agit de verre silico-sodo-calcique du type verre float, la couche intermédiaire selon l'invention est choisie avec un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,45, notamment inférieur ou égal à 1,42 ou à 1,40, et de préférence compris entre 1,30 et 1,38.

Cependant, l'invention s'applique aussi avantageusement à d'autres types de substrats transparents, notamment à base de polymère rigide du type polyacrylique ou polycarbonate ou à base de polymère flexible du type polyester, polyimide, polyéthylène, polypropylène, et, de préférence, en polyéthylène téréphtalate. Dans ce dernier cas, on peut déposer l'empilement de couches minces sur le substrat flexible type PET, puis constituer un vitrage en l'assemblant avec un ou des substrats de verre, notamment par l'intermédiaire de feuilles intercalaires du type polyvinylbutyral PVB. Ce type de substrat flexible est en général choisi d'une épaisseur de 5 à 50 microns.

L'invention propose deux modes de réalisation pour la couche intermédiaire.

Il peut tout d'abord s'agir d'une couche de nature minérale, notamment en oxyde comme de l'oxyde de silicium SiO_2 ou SiO_x avec $x < 2$ peu dense, qui peut présenter un indice d'environ 1,45 à 1,40, notamment 1,42 à 1,40. Dans le contexte de l'invention, on comprend par « peu dense » un oxyde de silicium qui présente une densité notamment d'au plus 95% de sa densité nominale qui est de 2,2, et notamment comprise entre 90 et 95% de ladite densité. La couche peut aussi être en oxyfluorure d'aluminium AlO_xF_y , atteignant des valeurs d'indice de réfraction de l'ordre de 1,37 en ajustant de manière adéquate le taux de fluor dans le composé. On peut aussi avoir recours à un fluorure comme le fluorure de magnésium MgF_2 d'indice environ 1,32 ou le fluorure d'aluminium AlF_3 .

Mais la couche intermédiaire peut aussi être choisie de nature organique, notamment sous forme polymérique. On peut alors attendre des indices de réfraction particulièrement bas, notamment d'au plus 1,35. La couche intermédiaire peut ainsi être à base de polymères organo-siliciés, par exemple obtenus à partir de monomères du type alkoxysilanes ou alkylsilanes par dépôt par C.V.D. (« Chemical Vapor Deposition » : dépôt par pyrolyse en phase gazeuse) plasma, comme cela est décrit dans le brevet EP-B-0 230 188 auquel on se rapportera pour plus de détails.

On peut aussi utiliser des polymères fluorés et/ou à base de polyacrylates mono ou polyfonctionnels, comme le perfluoro-polyétherdiacrylate d'indice de réfraction d'environ 1,32. Ce type de polymère peut être déposé sur le substrat par une technique sous vide, notamment par évaporation des monomères volatils ou atomisation en micro-gouttelettes de monomères liquides, suivies par réticulation par irradiation, notamment par rayonnement ultraviolets ou faisceau d'ions. Pour plus de détails sur ces techniques de dépôt, ou pourra se reporter par exemple à la demande PCT WO94/04285 ou à la demande de brevet EP-A-0 340 935. Elles présentent l'avantage de pouvoir être utilisées en ligne, en continu sur des substrats en défilement, et de permettre sans interruption le dépôt consécutif des autres couches de l'empilement ayant recours également à une technique sous vide, du type pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique.

Lorsqu'on choisit une couche intermédiaire de nature organique, tout particulièrement polymérique, on peut sé-

lectionner son épaisseur dans la gamme des 20 à 120 nm pré-mentionnée. Mais on peut aussi obtenir avantageusement les mêmes effets techniques en choisissant des épaisseurs cette fois beaucoup plus importantes. La couche peut alors se présenter sous la forme d'un film d'au moins 2 micromètres d'épaisseur, notamment de 5 à 50 micromètres d'épaisseur : un matériau organique du type polymère permet en effet d'atteindre de telles épaisseurs sans être pénalisé en termes de coût ou de vitesse de dépôt comme cela pourrait être le cas d'un matériau minéral type oxyde. A de telles épaisseurs qui ne sont plus interférentielles, on « retrouve » en fait l'effet technique observé plus particulièrement dans la gamme d'épaisseurs interférentielles 20-120 nm, de manière surprenante.

La couche fonctionnelle est avantageusement en argent. Son épaisseur peut être choisie entre 7 et 13 nm, quand on vise l'obtention de vitrages à bas-émissivité et haute transmission lumineuse TL (notamment une TL d'au moins 70 à 80%), destinés à équiper plutôt bâtiments ou véhicules des pays froids.

Si l'on vise plutôt l'obtention de vitrages à fonction anti-solaire, réfléchissants et destinés à équiper plutôt des bâtiments ou véhicules des pays chauds, la couche d'argent peut être plus épaisse, présentant notamment des épaisseurs jusqu'à 20 à 25 nm (ce qui a alors pour conséquence une diminution de la transmission lumineuse, notamment jusqu'à des valeurs inférieures à 60%). L'invention peut aussi s'appliquer avantageusement à des empilements comprenant une pluralité de couches fonctionnelles, par exemple deux ou trois couches d'argent intercalées par des couches de matériau diélectrique : des empilements de ce type sont notamment décrits dans les demandes de brevet européen EP-A-0 638 528 et EP-A-0 645 352.

La couche fonctionnelle peut aussi être choisie à base d'oxyde métallique dopé, du type oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2\text{:F}$ ou oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, matériau conférant également au substrat des propriétés de bas-émissivité et de conductivité électrique. Elle peut être déposée par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique, mais aussi par une technique de pyrolyse (par exemple à partir de dibutyltrifluorure d'étain pour $\text{SnO}_2\text{:F}$ ou à partir de formiate d'indium pour ITO par pyrolyse de poudre, de manière connue).

De préférence, le premier revêtement diélectrique, c'est-à-dire celui qui est disposé entre la couche intermédiaire et la couche fonctionnelle, comprend au moins une couche en oxyde ou en nitrure d'indice de réfraction d'au moins 1,7 à 1,8, notamment d'environ 1,9 à 2,3. On a déjà évoqué le fait qu'on avait effectivement avantage à choisir un matériau d'indice de réfraction relativement élevé. Son épaisseur géométrique totale est notamment comprise entre 30 et 55 nm. Ce premier revêtement peut ainsi comprendre au moins une couche en oxyde d'étain (SnO_2), oxyde de niobium (Nb_2O_5), oxyde de zinc (ZnO), oxyde de titane (TiO_2), oxyde de tantale (Ta_2O_5), nitrure de silicium (Si_3N_4), oxyde de tungstène (WO_3), oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ou oxyde de bismuth (Bi_2O_3). Il peut par exemple être constitué d'une seule couche d'oxyde d'étain. Il peut s'agir également d'une séquence oxyde de niobium/oxyde de zinc ou oxyde de tantale/oxyde de zinc, comme décrit dans la demande de brevet EP-A-0 678 484 précitée, ou encore d'une séquence oxyde d'étain/oxyde de niobium/oxyde de zinc, ou encore oxyde de tungstène/oxyde de zinc ou oxyde d'étain/oxyde de zinc, ou encore oxyde d'antimoine/oxyde de zinc, ou d'une unique couche en nitrure de silicium.

Le second revêtement diélectrique, c'est-à-dire celui qui est disposé au-dessus de la couche fonctionnelle, comprend de préférence également au moins une couche d'oxyde ou de nitrure d'indice de réfraction d'au moins 1,7 à 1,8, comme l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de niobium (Nb_2O_5), de titane (TiO_2), de zinc (ZnO), de tantale (Ta_2O_5) ou encore en nitrure comme le nitrure de silicium (Si_3N_4). Son épaisseur géométrique totale, comme celle du premier revêtement, est avantageusement choisie entre 30 et 55 nm.

De manière connue, on peut prévoir de disposer entre couche fonctionnelle et second revêtement diélectrique une fine couche métallique de protection, qui s'oxyde partiellement « à la place » de la couche fonctionnelle quand le second revêtement est constitué par une ou plusieurs couches d'oxyde déposée(s) par pulvérisation réactive en présence d'oxygène. Elle est de préférence à base d'un métal comme le niobium Nb, le tantale Ta, le titane Ti, le chrome Cr, le nickel Ni ou un alliage d'au moins deux de ces métaux comme un alliage Ni-Cr. Si elle n'est destinée qu'à remplir ce rôle de couche « sacrificielle », elle peut être extrêmement mince, notamment de l'ordre de 0,2 à 1,5 et de préférence de 0,5 à 1,5 nm, afin de pénaliser le moins possible l'empilement en termes de transmission lumineuse. On peut aussi lui conférer une épaisseur pouvant aller jusqu'à 10 nm si on l'utilise également pour « régler » la valeur de transmission lumineuse au niveau voulu, quand on vise plutôt la fabrication de vitrages anti-solaires à T_L réduite.

L'invention concerne aussi bien sûr tout vitrage, et notamment tout vitrage multiple bas-émissif ou anti-solaire, incorporant un substrat muni des couches minces précédemment décrites. Elle s'applique tout particulièrement aux doubles-vitrages bas-émissifs contenant au moins un tel substrat, et présentant une émissivité d'au plus 0,035, une T_L d'au moins 78% et une valeur de saturation de coloration en réflexion c^* dans le système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*) d'au plus environ 4. Les vitrages selon l'invention offrent ainsi la possibilité d'atteindre des valeurs très faibles d'émissivité, sans avoir à « sacrifier » l'aspect optique, c'est-à-dire en conservant une haute T_L et une grande neutralité de couleur en réflexion.

On peut aussi monter les substrats munis des couches de l'invention en vitrages feuilletés, surtout pour des véhicules, aussi bien en tant que vitrages anti-solaires qu'en tant que vitrages chauffants. Dans ce dernier cas, on prévoit alors les aménagements de courant adhoc pour la couche fonctionnelle, qui présente également des propriétés de conduction électrique.

L'invention concerne également les modes d'obtention des substrats munis des empilements précédemment décrits : on peut avantageusement utiliser des techniques de dépôt de couches utilisant le vide telles que l'évaporation ou la pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique.

Lorsqu'on a recours à des substrats aptes à supporter des hautes températures, comme des substrats en verre, on peut également déposer certaines des couches de l'empilement, celles à base d'oxyde ou de nitrure tout particulièrement, par des techniques de pyrolyse en phase solide, liquide ou gazeuse (appelée alors CVD pour « Chemical Vapor Deposition »). Il peut s'avérer intéressant de combiner les deux types de techniques, et de déposer ainsi la couche intermédiaire, quand elle est à base d'oxyde ou d'oxyfluorure, directement sur le verre d'un ruban de verre float par pyrolyse, puis les autres couches de l'empilement en reprise, sur le verre une fois découpé, par pulvérisation cathodique, et cela tout particulièrement quand la couche fonctionnelle est choisie métallique, notamment en argent. Quand on choisit une couche intermédiaire à base d'oxyfluorure d'aluminium, on peut donc la déposer soit par pulvérisation, soit par pyrolyse, notamment par pyrolyse en phase vapeur à partir d'un précurseur organo-métallique, notamment à fonction alcoolate ou β -dicétone du type acétylacétionate d'aluminium ou méthyl 2-heptadione 4,6 auxquels on peut substituer au moins un de leurs atomes d'hydrogène par du fluor. Il peut ainsi s'agir d'un acétylacétionate hexafluoré ou un trifluoroacétionate d'aluminium. Pour garantir un taux de fluor suffisamment important pour obtenir l'indice de réfraction souhaité, on peut par exemple adjoindre à ce précurseur un gaz précurseur de fluor du type CF_4 .

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention vont maintenant ressortir des exemples suivants, non limitatifs, à l'aide de la figure 1.

On précise que, dans tous les exemples, les dépôts successifs de couches minces se font par une technique de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, mais pourraient aussi être réalisés par toute autre technique permettant une bonne maîtrise des épaisseurs de couches obtenues. Les substrats sur lesquels sont déposés les empilements de couches minces sont des substrats de verre silico-sodo-calcique clair du type Planilux de 4 mm d'épaisseur, commercialisés par SAINT-GOBAIN VITRAGE. Leur indice de réfraction est d'environ 1,52.

A la figure 1, le substrat en verre est surmonté de la couche intermédiaire 2 selon l'invention puis de l'empilement 7 de couches minces comprenant un premier revêtement diélectrique 3, une couche d'argent 4, une fine couche de protection de l'argent 5 et enfin le second revêtement diélectrique 6. Cette figure est bien sûr très schématisée et, pour plus de clarté, ne respecte pas les proportions quant aux épaisseurs des divers matériaux représentés.

Les exemples 1 à 4 sont réalisés conformément à l'invention. Les exemples suivants sont des exemples comparatifs.

EXEMPLE 1

On dépose sur un substrat (1) en verre la séquence de couches suivantes :

verre / AlO_xF_y / SnO_2/ZnO / Ag / Nb / SnO_2
(1) (2) (3) (4) (5) (6)

- La couche d' AlO_xF_y « intermédiaire » selon l'invention a une épaisseur de 30 nm. Elle est déposée à partir d'une cible d'aluminium dans une atmosphère réactive faite d'un mélange d' O_2 , Ar et CF_4 . Son indice de réfraction est de 1,37.
- La couche de SnO_2 a une épaisseur de 15 nm. Elle est déposée à partir d'une cible d'étain dans une atmosphère réactive d' O_2 /Ar.
- La couche de ZnO a une épaisseur de 20 nm. Elle est déposée à partir d'une cible de zinc dans une atmosphère réactive d' O_2 /Ar.
- La couche d'argent a une épaisseur de 11 nm. Elle est déposée à partir d'une cible d'argent en atmosphère argon.
- La couche de protection a une épaisseur de 1 nm et elle est en niobium, déposée à partir d'une cible de Nb en atmosphère argon. Elle s'oxyde au moins partiellement lors du dépôt de la couche suivante.
- La couche de SnO_2 suivante est déposée comme la précédente couche de SnO_2 . Elle a une épaisseur de 44 nm.

EXEMPLE 2

On dépose sur un substrat (1) de verre la séquence de couches suivantes :

verre / AlO_xF_y / $SnO_2/Nb_2O_5/ZnO$ / Ag / Nb / SnO_2
(1) (2) (3) (4) (5) (6)

Les conditions de dépôt sont les mêmes que dans l'exemple 1. Seules changent les épaisseurs impliquées et le fait qu'on a ajouté une couche de Nb_2O_5 dans le premier revêtement diélectrique (3), déposée à partir d'une cible de Nb dans une atmosphère Ar/O_2 :

- 5 • la couche d' AlO_xF_y : 45 nm
- la première couche de SnO_2 : 20 nm
- la couche de Nb_2O_5 : 8 nm
- la couche de ZnO : 12 nm
- la couche d'Ag : 12 nm
- 10 • la couche de Nb : 1 nm
- la seconde couche de SnO_2 : 46 nm.

EXEMPLE 3

- 15 On dépose sur un substrat (1) en verre la séquence de couches suivantes :

verre / AlO_xF_y / Nb_2O_5 / ZnO / Ag / Nb / SnO_2
 (1) (2) (3) (4) (5) (6)

20

Par rapport à l'exemple 2, a donc été cette fois simplement supprimée la première couche d'oxyde d'étain. Les épaisseurs de couches sont les suivantes :

- 25 • la couche d' AlO_xF_y : 40 nm
- la couche de Nb_2O_5 : 8 nm
- la couche de ZnO : 27 nm
- la couche d'Ag : 12 nm
- la couche de Nb : 1 nm
- 30 • la couche de SnO_2 : 46 nm.

EXEMPLE 4

- 35 Il reprend la séquence de l'exemple 2 :

verre / AlO_xF_y / SnO_2 / Nb_2O_5 / ZnO / Ag / Nb / SnO_2
 (1) (2) (3) (4) (5) (6)

40

en modifiant l'épaisseur de certaines des couches :

- la couche d' AlO_xF_y : 45 nm
- la première couche de SnO_2 : 11 nm
- 45 • la couche de Nb_2O_5 : 12 nm
- la couche de ZnO : 10 nm
- la couche d'Ag : 13 nm
- la couche de Nb : 1 nm
- la seconde couche de SnO_2 : 45 nm.

50

EXEMPLE COMPARATIF 5

Il s'agit de la même séquence de couches qu'à l'exemple 2, mais dépourvue de la première couche en AlO_xF_y , selon l'invention :

55

verre / SnO_2 / Nb_2O_5 / ZnO / Ag / Nb / SnO_2
 (1) (3) (4) (5) (6)

EXEMPLE COMPARATIF 6

Il s'agit de la même séquence de couches qu'à l'exemple 3, mais là encore sans la première couche en AlO_xF_y :

verre / Nb_2O_5 / ZnO / Ag / Nb / SnO_2
 (1) (3) (4) (5) (6)

EXEMPLE COMPARATIF 7

Il s'agit de la même séquence de couches qu'à l'exemple 4, mais sans première couche d' AlO_xF_y :

verre / SnO_2 / Nb_2O_5 / ZnO / Ag / Nb / SnO_2
 (1) (3) (4) (5) (6)

Chacun de ces 7 substrats est ensuite monté en double-vitrage, avec un autre substrat identique mais dépourvu de couches. La lame de gaz intercalaire entre les substrats est en argon et a une épaisseur de 15 mm.

Le tableau 1 ci-dessous indique, pour ces 7 doubles vitrages, les données suivantes : la valeur de transmission lumineuse T_L en %, la valeur de facteur solaire FS (sans unité qui correspond au rapport de l'énergie totale traversant le vitrage sur l'énergie solaire incidente, d'après la norme ISO 9050), la valeur d'émissivité ϵ sans unité et la valeur de transmission thermique surfacique appelée facteur K et exprimée en $\text{W/m}^2\text{K}$. Sont indiquées aussi la valeur de réflexion lumineuse extérieure $R_{L\text{ ext}}$ en %, ainsi que les valeurs de a^* , b^* et c^* , sans unité, de la coloration en réflexion selon le système de colorimétrie (L, a^* , b^*). Les mesures photométriques se font selon l'illuminant D_{65} .

TABLEAU 1

| | T_L | FS | ϵ | K | $R_{L\text{ ext}}$ | a^* | b^* | c^* |
|------------------|-------|----|------------|------|--------------------|-------|-------|-------|
| Exemple 1 | 78 | 58 | 0,044 | 1,14 | 12 | 1 | -3 | 3,2 |
| Exemple 2 | 79 | 59 | 0,035 | 1,10 | 12 | 0,8 | -3 | 3,1 |
| Exemple 3 | 78 | 59 | 0,035 | 1,10 | 12 | 1,2 | -2,5 | 2,8 |
| Exemple 4 | 77 | 56 | 0,030 | 1,08 | 14 | 1,1 | -4 | 4,1 |
| Ex. 5 comparatif | 79 | 59 | 0,035 | 1,10 | 12 | 3,2 | -7 | 7,7 |
| Ex. 6 comparatif | 78 | 59 | 0,035 | 1,10 | 12 | 3,6 | -6,5 | 7,4 |
| Ex. 7 comparatif | 77 | 56 | 0,030 | 1,08 | 14 | 3,5 | -8 | 8,7 |

De ce tableau 1 peuvent être tirées les conclusions suivantes :

- Les exemples comparatifs 5 à 7 suivent en fait l'enseignement de la demande de brevet français déjà mentionnée, en ce sens qu'ils utilisent sous l'argent une superposition de couches d'oxyde particulièrement favorable à la cristallisation et à la qualité de la couche fonctionnelle, ce qui permet déjà d'atteindre des valeurs d'émissivité tout-à-fait intéressantes. Ainsi, l'exemple 5 n'utilisant une couche d'argent que de 12 nm permet d'arriver à une valeur d'émissivité de 0,035, bien plus faible que la valeur d'émissivité que l'on pourrait obtenir pour une couche d'argent de même épaisseur disposée par exemple entre deux couches d'oxydes d'étain dans un empilement du type :

verre / SnO_2 / Ag / NiCr / SnO_2
 38 nm 11 nm 1,5 nm 38 nm

(à titre de comparaison, avec cet empilement, on obtient une valeur d'émissivité de l'ordre de 0,077 pour une T_L de 78%).

- Cependant, cette amélioration a des limites : en réflexion, la valeur de la saturation c^* donnée par la formule $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ est déjà, pour 12 nm d'argent, proche de 8, ce qui traduit une coloration déjà trop intense si l'on vise la fabrication de vitrages très neutres en réflexion.

- Les exemples selon l'invention résolvent ce dilemme en intercalant une couche à très faible indice entre le verre et l'empilement : à épaisseurs de couche d'argent égales, l'aspect optique en réflexion est bien meilleur. Ainsi, si l'on fait la comparaison entre l'exemple comparatif 5 et l'exemple 2, on voit que l'invention permet de diviser la valeur de c^* par au moins un facteur 2. On retrouve ce même facteur 2 entre les saturations de l'exemple 4 et de l'exemple comparatif 7, ou entre les saturations de l'exemple 3 et de l'exemple comparatif 6.

Cela signifie que l'invention autorise l'utilisation de couches d'argent de 13 nm au moins pour faire des vitrages très performants thermiquement qui restent acceptables sur le plan colorimétrique.

L'invention est aussi avantageuse dans le cas où l'on utilise des couches d'argent plus minces, car on améliore encore l'aspect colorimétrique, en rendant encore plus « neutre » la couleur en réflexion du vitrage.

De même, on peut utiliser l'invention dans des empilements type diélectrique/argent/diélectrique ne faisant pas appel, sous l'argent, à des couches à pouvoir « mouillant » du type ZnO ou Nb_2O_5 : la couche à bas indice intermédiaire selon l'invention apporte dans tous les cas une amélioration de la colorimétrie en réflexion, quel que soit le « niveau d'émissivité » que l'on vise.

Pour confirmer ce dernier point, des modélisations mathématiques ont été effectuées sur la base des trois empilements suivants :

a) verre / SnO_2 / Ag / NiCr / SnO_2
 3 mm 40 nm 10 nm 5 nm 42 nm
 b) verre / AlO_xF_y / Ag / NiCr / SnO_2
 3 mm 45 nm 10 nm 5 nm 42 nm
 c) verre / AlO_xF_y / Ag / NiCr / SnO_2
 3 mm 60 nm 12 nm 5 nm 42 nm

Ces vitrages utilisent des couches de NiCr relativement épaisses par rapport aux empilements précédemment décrits, et visent donc plutôt des applications anti-solaires avec des valeurs de T_L plus faibles (au plus 70 à 75%).

Des calculs d'aspect colorimétrique en réflexion ont été réalisés avec ces trois substrats ainsi recouverts, en considérant qu'ils sont montés en double vitrages avec un second substrat de même épaisseur et caractéristiques (verre clair). Les résultats en valeurs de a^* , b^* , c^* sont regroupés dans le tableau 2 ci-dessous :

TABLEAU 2

| | a^* | b^* | c^* |
|--------------|--------|--------|-------|
| Empilement a | - 0,86 | - 7,11 | 7,2 |
| Empilement b | - 4,4 | - 1,53 | 4,37 |
| Empilement c | - 1,28 | - 2,39 | 2,71 |

On voit donc que la modélisation confirme les résultats expérimentaux obtenus avec la première série d'exemples visant plutôt une fabrication de vitrages à haute T_L : avec l'empilement b contenant la couche à bas indice, on atteint une valeur de saturation c^* significativement plus faible qu'avec l'empilement a qui en est dépourvu. Quant à l'empilement c, très efficace en termes de sélectivité puisqu'il a une épaisseur de couche d'argent relativement épaisse de 12 nm, il voit sa valeur de saturation c^* chuter considérablement par la présence de la sous-couche à bas indice dont l'épaisseur a été un peu augmentée.

On peut par ailleurs noter que les couches à très faible indice peuvent aussi trouver une autre application : en les intercalant entre substrat transparent et empilement de couches minces anti-reflet alternant couches à haut et bas indices de réfraction, on observe une certaine amélioration des performances du revêtement anti-reflet, notamment une diminution de sa sensibilité aux variations d'épaisseurs des couches minces qui le constituent : l'aspect optique du vitrage ainsi traité anti-reflet en est plus homogène.

Revendications

1. Substrat transparent (1), muni d'un empilement (7) de couches minces comportant au moins une couche (4) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire, notamment métallique ou à base d'oxyde métallique dopé, disposée entre un premier et un second revêtements (3, 6) à base de matériau diélectrique, **caractérisé en ce qu'**est disposée entre substrat (1) et empilement (7) une couche intermédiaire (2) en un matériau d'indice de réfraction inférieur à celui du substrat (1), de manière à ce que la différence d'indices de réfraction entre le substrat (1) et ladite couche (2) soit d'au moins 0,07, et de préférence d'au moins 0,12.
2. Substrat (1) selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit substrat est en verre, à base de polymère rigide du type polyacrylique ou polycarbonate, ou à base de polymère flexible du type polyester, polyimide, polyéthylène, polypropylène, polyéthylènetéraphtalate.
3. Substrat (1) selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'épaisseur géométrique de la couche intermédiaire (2) est comprise entre 20 et 120 nm, de préférence entre 30 et 60 nm.
4. Substrat (1) selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la couche intermédiaire (2) a un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,45, notamment inférieur ou égal à 1,40, de préférence compris entre 1,30 et 1,38.
5. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche intermédiaire (2) est de nature minérale, en oxyde comme l'oxyde de silicium SiO_x peu dense, en oxyfluorure d'aluminium AlO_xF_y ou en fluorure comme le fluorure de magnésium MgF_2 ou le fluorure d'aluminium AlF_3 .
6. Substrat (1) selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la couche intermédiaire (2) à base d'oxyde ou d'oxyfluorure est déposée par pulvérisation cathodique ou par pyrolyse, notamment par CVD.
7. Substrat (1) selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la couche intermédiaire (2) est de nature organique, notamment d'indice de réfraction d'au plus 1,35.
8. Substrat (1) selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la couche intermédiaire (2) est à base de polymères organo-siliciés, notamment déposés par CVD plasma.
9. Substrat (1) selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la couche intermédiaire (2) est à base de polymères fluorés et/ou polyacrylates mono ou poly-fonctionnels, comme le perfluoropolyéthèrthiacrylate.
10. Substrat (1) selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la couche intermédiaire est déposée sous vide, par évaporation de monomères volatils ou atomisation en micro-gouttelettes de monomères liquides, puis par réticulation par irradiation du type rayonnements ultraviolets ou faisceau d'ions.
11. Substrat (1) selon l'une des revendications 7 à 10, **caractérisé en ce que** la couche intermédiaire (2) organique se présente sous la forme d'un film d'au moins 2 micromètres d'épaisseur, notamment d'une épaisseur comprise entre 5 et 50 micromètres.
12. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche (4) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire est à base d'argent, notamment d'une épaisseur de 7 à 13 nm, pour conférer au substrat des propriétés de bas-émissivité.
13. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement de couches comprend plusieurs couches (4) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire, notamment intercalées par des couches de matériau diélectrique, par exemple 2 ou 3 couches à base d'argent.
14. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le premier revêtement diélectrique (3) comprend au moins une couche en oxyde ou nitrure d'indice de réfraction d'au moins 1,7 à 1,8, avec une épaisseur géométrique totale comprise entre 30 et 55 nm.
15. Substrat (1) selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** le premier revêtement diélectrique (3) comprend au moins une couche d'un matériau choisi dans le groupe SnO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , TiO_2 , Ta_2O_5 , Si_3N_4 , WO_3 , Sb_2O_5 .

Bi_2O_3 , et notamment est composé d'une couche de SnO_2 ou Si_3N_4 ou d'une séquence $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$, ou $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$, ou $\text{SnO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$, ou WO_3/ZnO ou $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$, SnO_2/ZnO .

16. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le second revêtement diélectrique (6) comprend au moins une couche en oxyde ou nitrure d'indice de réfraction d'au moins 1,7 à 1,8 comme SnO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , TiO_2 , Ta_2O_5 , Si_3N_4 , avec une épaisseur géométrique totale comprise entre 30 et 55 nm.
17. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**est disposée sur la couche (4) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire et sous le second revêtement de matériau diélectrique (6) une fine couche de protection en métal partiellement oxydé choisi parmi le Nb, Ta, Ti, Cr, Ni, et alliages d'au moins deux de ces métaux, d'une épaisseur de 0,2 à 1,5 nm.
18. Vitrage multiple bas-émissif ou anti-solaire, **caractérisé en ce qu'**il incorpore au moins un substrat (1) selon l'une des revendications précédentes.
19. Double-vitrage bas-émissif, **caractérisé en ce qu'**il incorpore un substrat selon l'une des revendications 1 à 17 et en ce qu'il présente une émissivité d'au plus 0,035, une transmission lumineuse T_L d'au moins 78% et une valeur de saturation de couleur en réflexion c^* d'au plus environ 4.
20. Vitrage feuilleté **caractérisé en ce qu'**il incorpore un substrat selon l'une des revendications 1 à 17 et en ce qu'il est anti-solaire et/ou chauffant en prévoyant des amenées de courant pour la (les) couche(s) métallique(s).

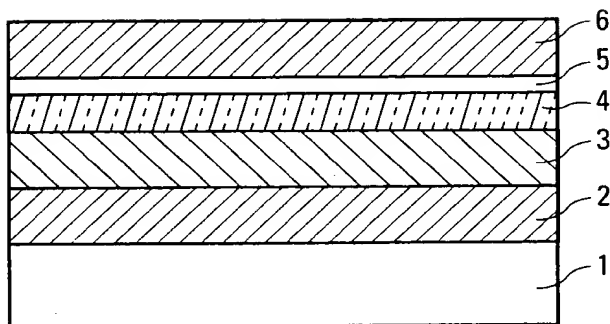


FIG.1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 1147

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|--|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6) |
| X | DE-U-90 05 809 (DEUTSCHE BALZERS GMBH) * tableau 1 * | 1-6, 13-20 | C03C17/36 C03C17/34 C03C17/38 C03C17/42 |
| X | US-A-3 053 698 (J.C. OGLE ET AL.) * le document en entier * | 1-6, 13-20 | |
| A | US-A-3 781 090 (H. SUMITA) * revendications 1-9 * | 1-6 | |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 8, 23 Février 1981 Columbus, Ohio, US; abstract no. 51778, page 287; XP002010716 * abrégé * & JP-A-08 090 444 (TEIJIN LTD) 19 Juillet 1980 ----- | 1-11 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
| | | | C03C |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lies de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 12 Août 1996 | Examineur Reedijk, A |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

EPO FORM 150 (3.81) (PAC/CO)